

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-268682  
(43)Date of publication of application : 21.11.1987

---

(51)Int.Cl. B41M 5/00  
B32B 27/30  
D21H 1/22  
D21H 1/28

---

(21)Application number :	61-113996	(71)Applicant :	OJI PAPER CO LTD
(22)Date of filing :	19.05.1986	(72)Inventor :	TANIMOTO TATSUO
			KOBAYASHI AKIRA
			NAKAGAWA MASAHIRO
			YASUDA KENJI

---

## (54) INK JET RECORDING SHEET

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an ink jet recording sheet having high surface strength, generating no falling of a powder and excellent in a writing property and water resistance, by providing a coating layer, with pigment containing a specific ratio of fine powdery silica, an adhesive containing a polyvinyl alcohol copolymer having a silanol group and a cationic polymer as main components, on a sheet like support.

CONSTITUTION: 30W88wt% of a total paint solid of pigment containing fine powdery silica is used and 5W40wt% of the total paint solid of a polyvinyl alcohol copolymer having a silanol group is contained and, when both of them are used in combination with a cationic polymer, an ink jet recording sheet having excellent surface strength is obtained without damaging the effects of the fine powdery silica and the cationic polymer at all. As the cationic polymer, a quaternary ammonium salt derivative of polyethyleneimine and an acrylic or methacrylic ester copolymer containing a quaternary ammonium group as a copolymerized monomer etc. are pref. and allowed to be present in a range of 2W10wt%.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-268682

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)11月21日

B 41 M 5/00  
B 32 B 27/30  
D 21 H 1/22  
1/28

1 0 2

B-6906-2H  
8115-4F  
B-7633-4L  
B-7633-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 インクジェット記録用シート

⑯ 特 願 昭61-113996

⑰ 出 願 昭61(1986)5月19日

⑱ 発 明 者 谷 本 龍 夫 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社商品  
研究所内  
⑲ 発 明 者 小 林 昭 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社商品  
研究所内  
⑳ 発 明 者 中 川 政 宏 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社商品  
研究所内  
㉑ 発 明 者 保 田 憲 治 東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社商品  
研究所内  
㉒ 出 願 人 王子製紙株式会社 東京都中央区銀座4丁目7番5号  
㉓ 代 理 人 弁理士 湯浅 恭三 外1名

明 細 書

1. [ 発 明 の 名 称 ]

インクジェット記録用シート

2. [ 特 許 請 求 の 範 囲 ]

1. シート状支持体上に、微粉末シリカを全塗料固形分の30-88重量%含む顔料と、シラノール基を含むポリビニルアルコール共重合体を全塗料固形分の5-40重量%含む接着剤と、2-10重量%のカチオン性重合体とを主成分とする塗工層を設けたことを特徴とするインクジェット記録用シート。

2. 他の接着剤として重合度が1000以下のポリビニルアルコールを5-20重量%含む特許請求の範囲第1項記載のインクジェット記録用シート。

3. [ 発 明 の 詳 細 な 説 明 ]

[ 産業上の利用分野 ]

本発明は水性インクを用いた画像プリンターや印字プリンター等に用いられるインクジェット記録用塗工紙であつて、塗工層が強固で一般の上質

紙と同様に使用、筆記が可能でありながら、シート表面に付着したインクの吸収速度と吸収容量が大きく、インクの発色が鮮かなシャープな画像や印字を与える、インクジェット記録用シートに関するものである。

[ 従来の技術 ]

インクジェット記録方式を用いて高速でカラーハードコピーを作成するインクジェットカラープリンターの技術が進んでおり、高品位の記録画像を得るために、記録シート上に付着した水性インクが表面上に広がることなく、厚さ方向に速やかに吸収されるよう、顔料と接着剤とを主体とする塗工層を設けたシートは、従来から幾多の提案がなされている。

例えば、特開昭55-51583号公報には、非こう質シリカ(粒径0.1-10 $\mu$ m)と高分子バインダーからなる被覆層が、特開昭55-144172号公報には、水性インクの着色成分を吸着する顔料を有する塗布層(ゼオライトなど多くの顔料を例示)が、特開昭56-145856

号公報には、微粒子珪酸と非水溶剤可溶性樹脂とから成る、あるいは微粒子珪酸と他の無機顔料粒子と非水溶剤可溶性樹脂から成る受容層を基体上に設けることが、それぞれ開示されている。

しかしながらこれらの提案のシートは、その塗工層の表面強度が弱く、通常の紙の使用条件で塗工層が剝離し、粉落ちするとか、鉛筆筆記性が不良であるとか、塗工層にひび割れが生ずるとかの問題を有している。

鉛筆筆記性は微粉末シリカなどの顔料の選択により、ひび割れの問題は乾燥条件などによつてある程度改善される。しかし塗工層の強度についてはその改善が困難であつた。その理由は、インク吸収性および解像力などの改善のため塗料中の微粉末シリカ配合比を塗料固形分の30～88重量%と多くし、かつ高塗工量にしなければならないが、接着剤面の制約から十分な改善は得られなかつた。例えば、接着剤の量を極度に増加させ強度を増加する試みが報告されているが、このような用紙は水性インクのにじみが顕著となり、画像品

質が低下し、所要の解像度や中間色の再現が困難となつている。

又、ラテックスなどの疎水性接着剤を使用することによつて、接着強度を改善することも試みられている。又、インクジェットプリントした画像の鮮明度と耐水性を改善するために、さらにカチオン性ポリマーを添加することが最近行われている。しかし、カチオン性ポリマーは、一般にアニオン性である疎水性ポリマーのラテックスエマルジョンとの相溶性がないため、これらのラテックスの添加による強度改善ははかれない。

この結果、インクジェットプリンターのフルカラー性能を生かしながら、通常のビジネス用紙である上質紙と同様に使用できる用紙を提供することは不可能であつた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、記録シート表面に付着した水性インクの吸収速度と吸収容量が大きく、インクの発色が鮮かで、インクドットのにじみが小さくインクドット形状が円形でシャープな画像を与え、従つ

て高解像度の印字や画像を高速度でカラープリントすることを可能とするインクジェットプリンター用シートであつて、さらに一般の上質紙なみに塗工層の表面強度が大きく、粉落ちがなく筆記性の良好な、しかも画像の耐水性の優れた、前記の欠点を解消し得るインクジェット記録用シートを提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明はシート状支持体上に、微粉末シリカを全塗料固形分の30～88重量%含む顔料と、シラノール基を含むポリビニルアルコール共重合体を全塗料固形分の5～40重量%含む接着剤と、2～10重量%のカチオン性重合体とを主成分とする塗工層を設けたことを特徴とするインクジェット記録用シートに関するものである。

本発明者は、前述の従来技術の欠点を解決するために種々検討を重ねた結果、全塗料固形分の30～88重量%の微粉末シリカを含む顔料を使用し、シラノール基を有するポリビニルアルコール共重合体を全塗料固形分の5～40重量%含む

さらに好ましくは他の接着剤として重合度が1000以下のポリビニルアルコールを含む接着剤を微粒子シリカを主体とする顔料の接着剤として、カチオン性重合体と合わせ使用した場合に、微粒子シリカとカチオン重合体の効果を全く損なうことなく、しかも表面強度の優れたインクジェット記録用シートが得られることを見出した。

塗工層のバインダーとして、シリカに特異的に接着性の優れたポリビニルアルコール共重合体を用いることにより顔料主成分の微粒子シリカ及びカチオン性重合体との特異な相乗効果が得られ、インクジェット用紙の塗工層内に、特異な相互作用が形成されるためと考えられる。

本発明の接着剤として使用するシラノール基を含むポリビニルアルコール共重合体は、ケイ素を含有するビニル化合物と酢酸ビニルとを共重合させた炭素化することにより酢酸ビニル単位がビニルアルコールに、ケイ素含有単量体単位がシラノール基にそれぞれ転換されて得られるものである。(特開昭58-59203号公報参照)。ケ

イ系含有単量体は、0.1—1.0モル多程度のごく少量共重合させればよい。シラノール基を含むポリビニルアルコール共重合体は、シリカと特異的に強固に結合するので、発色や解像力を妨げない程の少量で十分な塗膜強度を実現することができる。シラノール基を含むポリビニルアルコール共重合体の量は5—40重量%とする。40重量%以上使用しても、強度が増加せず、逆にシリカの比率が低下して画像が劣化するので好ましくない。5重量%以下では十分な効果が得られない。

本発明においては、シラノール基を含むポリビニルアルコール共重合体と共に重合度が1000以下のポリビニルアルコールを併用することができる。重合度が1000以下のポリビニルアルコールは相溶性、分散性にすぐれているため添加することが好ましい場合が多いが、従来は接着強度を確保し、表面を強固にするためには、相溶性、分散性に劣る重合度1100—2000の高重合度のポリビニルアルコールをシリカに対して大量に配合する必要があつた。しかし、本発明ではそ

得られず、10重量%以上では効果が飽和し、それ以上の改善が見られない。

本発明に使用する顔料はインクジェット用紙に用いて、鮮明な画像を与えることが知られている、高吸油量かつ高比表面積を有する顔色性白色顔料である2次粒子径が1—5 $\mu$ の粒子を主成分とする微粒子シリカが最もすぐれている。微粉末シリカは全塗料固形分の80—88重量%使用するのが適当である。画質の面からのみすれば多いほどよい。この外用紙の使用目的やプリンターの要求に応じて他の白色顔料を使用または併用することができ、顔料総量は50—88重量%とする。他の白色顔料としては、例えばセオライト、炭酸カルシウム、ケイソウ土、カオリンクレー、タルク、水酸化アルミニウム、有機顔料(プラスチックピグメント)その他一般の紙塗工に使用される顔料が使用できる。

本発明に用いられるシート状支持体としては通常の天然パルプ紙、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル等のプラスチックフィルムシ

のような必要がなく、重合度が1000以下のポリビニルアルコールを5—20重量%含ませることができる。

この外、接着剤として疎粉および疎粉誘導体、セルロース誘導体等の天然もしくは加工接着剤ならびにアクリル共重合体などのうちから、カチオン重合体と相溶性の良いものを選定・併用することができ、これにより、接着強度を一層向上させることができる。

画像の高解像度を実現するため、シラノール基を有するポリビニルアルコール共重合体の量を含めて接着剤量は塗料固形分の10—40重量%、好ましくは10—30重量%とする。

本発明においては、画像の耐水化のため、カチオン性重合体を加える。カチオン性重合体としては、ポリエチレンイミンの4級アンモニウム塩誘導体、4級アンモニウム基を共重合モノマーとして含むアクリル、またはメタクリル酸エステル共重合体などが適当であり、2—10重量%の範囲で存在させる。2重量%以下では十分な効果が

ト、合成繊維、合成パルプ、合成樹脂フィルムを擬紙化したいいわゆる合成紙のいずれでもよい。シート状支持体の厚みは10—200 $\mu$ m、坪量は10—200 $g/m^2$ が好ましく、表面平滑性の良好なものが好ましい。

一般的にいつて、支持体基紙に対する塗工量は2—50 $g/m^2$ 、好ましくは5—30 $g/m^2$ である。

以下、実施例によつて本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例において部は固形分としての重量部を示す。

#### 実施例 1.

##### 塗料—1.

顔料	2次粒子径2—5 $\mu$ のものが70%以上の微粒子珪酸(フラインシール 徳山曹達)	100部 (68重量%)
----	--	-----------------

シラノール基を含むポリビニルアルコール共重合体(R—1130 クラレ)	(重合度1700)	30部 (20%)
-------------------------------------	-----------	--------------

ポリビニルアルコール(PVA—105 クラレ)		10部 (7%)
-------------------------	--	-------------

ポリエチレンイミン第4級アンモニウム塩 5部  
(3%)  
分散剤 ポリアクリル酸ソーダ 1.5部  
(2%)

以上の成分から濃度12重量%とした塗料-1を調製し、 $65g/m^2$ の上質紙に固形分で $20g/m^2$ 塗工、乾燥し、インクジェット用シートを得た。

## 実施例 2.

## 塗料-2.

顔料 微粒子珪酸(フアインシール 徳山曹達) 80部  
(61重量%)  
けいそう土 20部  
(15%)

シラノール基を含むビニルアルコール共重合体(R-2105 クラレ)(重合度500) 20部  
(15%)

4級アンモニウム塩を含むアクリル共重合体のエマルジョン(Tg-10℃、4級塩25mol%) 10部  
(8%)

分散剤 ポリアクリル酸ソーダ 1.5部  
(1%)

以上の成分よりなる濃度18重量%とした塗料-

4級アンモニウム塩を含むアクリル共重合体のエマルジョン(Tg-10℃、4級塩25mol%) 10部  
(6%)

分散剤 ポリアクリル酸ソーダ 1.5部  
(1%)

以上の成分よりなる濃度 8重量%とした塗料-4を、 $65g/m^2$ の上質紙に固形分で $20g/m^2$ 塗工、乾燥し、インクジェット用シートを得た。

## 比較例 3.

## 塗料-5.

顔料 微粒子珪酸(フアインシール 徳山曹達) 100部  
(71重量%)

酸化デンプン(エースC 王子コーンスターチ) 40部  
(28%)

分散剤 ポリアクリル酸ソーダ 1.5部  
(1%)

以上の成分よりなる濃度15重量%とした塗料-5を、 $65g/m^2$ の上質紙に固形分で $20g/m^2$ 塗工、乾燥し、インクジェット用シートを得た。

これらのインクジェット記録用シートの評価結果を表に示す。インクジェット記録特性の評価は市販のインクジェットプリンターを用いてインク

2を、 $65g/m^2$ の上質紙に固形分で $20g/m^2$ 塗工、乾燥し、インクジェット用シートを得た。

## 比較例 1.

## 塗料-3.

顔料 微粒子珪酸(フアインシール 徳山曹達) 100部  
(71重量%)

分散剤 ポリアクリル酸ソーダ 1.5部  
(1%)

シラノール基を含むビニルアルコール共重合体(R-2105 クラレ)(重合度800) 50部  
(28%)

以上の成分よりなる濃度18重量%とした塗料-

3を、 $65g/m^2$ の上質紙に固形分で $20g/m^2$ 塗工、乾燥し、インクジェット用シートを得た。

## 比較例 2.

## 塗料-4.

顔料 微粒子珪酸(フアインシール 徳山曹達) 100部  
(62重量%)

ポリビニルアルコール(GH-17 日本合成化学)(重合度1700) 50部  
(31%)

吸収性、発色の鮮明度について、塗工層の強度はセロテープテストと鉛筆筆記性で評価した。

インク吸収性評価は、インクの乾燥するまでの時間を測定した。

発色の鮮明度は、イエロー、マゼンタ、シアンのカラーインクの発色と、グリーン、ブルー、レッドの重色の発色を目視で評価した。

鉛筆筆記性はHの鉛筆での筆記の離易から官能的に判定した。

表面強度はセロテープの剥離による、塗工層の取れ具合を官能的に評価しておこなった。

耐水性は画像を流水中に5分間浸した後、乾燥して画像の残存をみた。

○は性能のすぐれているもの、△は一般的な品質を、×は使用に問題となる欠陥のあるものをあらわす。

表

	インク 吸収性	発色 鮮明度	鉛筆 筆記性	表面 強度	耐水性
実施例 1	○	○	△	○	○
2	○	○	○	○	○
比較例 1	○	△	○	○	×
2	△	△	△	×	○
3	△	△	×	△	×

## 発明の効果

本発明のインクジェット記録用シートは表面が強固で、鉛筆が難なく筆記でき、インク吸収性、発色の鮮かさのいずれも優秀なものという、従来法の欠点を解消した高解像度、高速、汎用のインクジェット・カラー・プリンターを可能ならしめるものである。

特許出願人 王子製紙株式会社

代理人 弁理士 湯 浅 恭 三

(外1名)